

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04174400
PUBLICATION DATE : 22-06-92

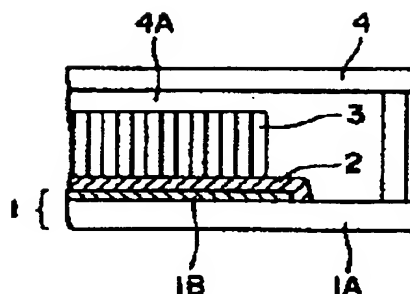
APPLICATION DATE : 07-11-90
APPLICATION NUMBER : 02299772

APPLICANT : KONICA CORP;

INVENTOR : AMITANI KOJI;

INT.CL. : G21K 4/00

TITLE : RADIATION IMAGE CONVERSION
PANEL



ABSTRACT : PURPOSE: To prevent deterioration of metallic surface and fluorescent layer of a carrier body by providing a transparent thin layer on the metallic surface of the carrier body, and a stimulated phosphorescent layer on the transparent thin layer.

CONSTITUTION: A carrier body 1 is provided with a non-metallic base plate 1A and a metallic layer 1B provided at a side of the base plate 1A, and this metallic layer 1B constitutes a metallic surface of the carrier body 1. The metallic layer 1B functions as a light reflection layer and a light shut-off layer. On this metallic layer 1B, the transparent thin layer 2 is provided and also, on the transparent thin layer 2, a stimulated phosphorescent layer 3 is provided. Again, on the phosphorescent layer 3, a protection layer 4 is provided placing a gap 4A inbetween. To this gap 4A, dry nitrogen gas is filled in. Since the thin layer exists between the metallic surface of the carrier body 1 and the phosphorescent layer 3 to prevent contact of both ones, the metallic surface of the carrier body 1 and the phosphorescent layer 3 is under chemically quite stable condition, even during evaporation deposition and annealing process.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

FHP 99-20 EP
04 3.23
OA

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-174400

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)6月22日

G 21 K 4/00

N

8805-2G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑬ 発明の名称 放射線画像変換パネル

⑭ 特 願 平2-299772

⑮ 出 願 平2(1990)11月7日

⑯ 発 明 者	本 田	哲	東京都日野市さくら町1番地	コニカ株式会社内
⑯ 発 明 者	網 谷	幸 二	東京都日野市さくら町1番地	コニカ株式会社内
⑰ 出 願 人	コニカ株式会社		東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	
⑱ 代 理 人	弁理士 大井	正彦		

明 細 書

1. 発明の名称

放射線画像変換パネル

2. 特許請求の範囲

金属表面を有する支持体と、輝尽性蛍光体層と、輝尽性蛍光体層の保護層とを備えてなる放射線画像変換パネルにおいて、

前記支持体の金属表面上に透明薄膜層を設け、この透明薄膜層上に輝尽性蛍光体層を設けたことを特徴とする放射線画像変換パネル。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は輝尽性蛍光体層を用いた放射線画像変換パネルに関するものであり、さらに詳しくは鮮鋭性および感度共に実用的水準の高い放射線画像を与える放射線画像変換パネルに関するものである。

〔従来の技術〕

例えば医療の分野においては、病気の診断にX線画像のような放射線画像が多く用いられている。

放射線画像の形成方法としては、従来、被写体を透過したX線を蛍光体層(蛍光スクリーン)に照射し、これにより可視光を生じさせてこの可視光を通常の写真を撮るときと同じように、銀塩を使用したフィルムに照射して現像する、いわゆる放射線写真法が一般的であった。

しかるに、近年、銀塩を塗布したフィルムを使用しないで蛍光体層から直接画像を取り出す方法として、被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収させ、しかる後この蛍光体を例えば光または熱エネルギーで励起することにより、この蛍光体に吸収されて蓄積されていた放射線エネルギーを蛍光として放射させ、この蛍光を検出して画像化する方法が提案されている。

例えば米国特許第 3,859,527号明細書、特開昭55-12144号公報には、輝尽性蛍光体を用い、可視光線または赤外線を輝尽励起光として用いた放射線画像変換方法が示されている。この方法は、基板上に輝尽性蛍光体層を形成した放射線画像変換パネルを使用するものであり、この放射線画像

変換パネルの輝尽性蛍光体層に被写体を透過した放射線を当てて、被写体の各部の放射線透過度に対応する放射線エネルギーを蓄積させて潜像を形成し、しかる後にこの輝尽性蛍光体層を輝尽励起光で走査することによって各部に蓄積された放射線エネルギーを輝尽発光として放射させ、この光の強弱による光信号を例えば光電変換し、画像再生装置により画像化するものである。この最終的な画像はハードコピーとして再生されるか、またはCRT上に再生される。

このような放射線画像変換方法に用いられる輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルには、前述の蛍光スクリーンを用いる放射線写真法の場合と同様に、放射線吸収率および光変換率（両者を含めて以下「放射線感度」と称する）が高いことが必要であり、しかも画像の粒状性がよく、さらに高鮮鋭性であることが要求される。

ところで、従来の放射線写真法における画像の鮮鋭性が、蛍光スクリーン中の蛍光体の瞬間発光（放射線照射時の発光）の広がりによって決定さ

れるのは周知のとおりであるが、これに対し、輝尽性蛍光体を利用した放射線画像変換方法における画像の鮮鋭性は、放射線画像変換パネル中の輝尽性蛍光体の輝尽発光の広がりによって決定されるのではなく、すなわち放射線写真法におけるように蛍光体の発光の広がりによって決定されるのではなく、輝尽励起光の当該パネル内での広がりによって決定される。詳しく説明すると、この放射線画像変換方法においては、放射線画像変換パネルに蓄積された放射線画像情報は時系列化されて取り出されるので、ある時間（ t_1 ）に照射された輝尽励起光による輝尽発光は、望ましくはすべて採光されその時間に輝尽励起光が照射されていた当該パネル上のある画素（ x_1, y_1 ）からの出力として記録されるが、かりに輝尽励起光が当該パネル内で散乱等により広がり、照射画素（ x_1, y_1 ）の外側に存在する輝尽性蛍光体をも励起してしまうと、当該照射画素（ x_1, y_1 ）からの出力としてその画素よりも広い領域からの出力が記録されてしまう。従って、ある時間（ t

）に照射された輝尽励起光による輝尽発光が、その時間（ t_1 ）に輝尽励起光が真に照射されていた当該パネル上の画素（ x_1, y_1 ）からの発光のみであれば、その発光がいかなる広がりを持つものであろうと、得られる画像の鮮鋭性には影響がない。

このような状況の中で、放射線画像の鮮鋭性を改善する手段がいくつか提案されている。

例えば特開昭62-133399号公報には、前記放射線画像変換パネルが、支持体、光反射層、輝尽性蛍光体層の順に積層されて形成され、前記光反射層の反射面が金属面（以下「光反射金属層」と称する）であることを特徴とするパネルの形態が開示されている。この技術によれば、輝尽励起光が光反射金属層内に透過することがないので、従来の光反射白色顔料層におけるような光反射層厚による光の散乱がなく、また、支持体にまで透過して支持体内で散乱することがなく、ともに脱取り画像の鮮鋭性を低下させることがない。

（発明が解決しようとする課題）

しかし、上記の特開昭62-133399号公報の技術においては、支持体の金属表面すなわち光反射金属層が直接蛍光体層に接触する構成であるので、蛍光体層の形成工程、またはその後の加熱処理工程（アニーリング工程）、さらには形成後の経時過程において、支持体の表面の金属と蛍光体層とが化学反応を起こし、蛍光体層が劣化し、放射線感度が低下したり、当該金属層における光の透過率および反射率特性が変動する問題が生じた。

そこで、本発明の目的は、支持体の金属表面および蛍光体層の劣化を防止し得る構造であって、放射線感度および画像の鮮鋭性ととも良好な放射線画像変換パネルを提供することにある。

（課題を解決するための手段）

以上の目的を達成するために、本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、金属表面を有する支持体と蛍光体層との間に透明薄膜層を介在させることにより、支持体の金属表面および蛍光体層の劣化を防止できることを見出して、本発明を完成するに至ったものである。

そこで、本発明の放射線画像変換パネルは、金属表面を有する支持体と、輝尽性蛍光体層と、輝尽性蛍光体層の保護層とを備えてなる放射線画像変換パネルにおいて、前記支持体の金属表面上に透明薄膜層を設け、この透明薄膜層上に輝尽性蛍光体層を設けたことを特徴とする。

以下、本発明を具体的に説明する。

第1図は、本発明の放射線画像変換パネルの一例を示し、1は支持体、2は透明薄膜層、3は輝尽性蛍光体層、4は保護層である。

支持体1は、非金属製の基板1Aと、この基板1Aの一面側に設けられた金属層1Bとを備えてなり、この金属層1Bが支持体1の金属表面を構成している。この金属層1Bは、光反射層および遮光層としての機能を発揮するものである。なお、この金属層1Bは、光反射層と遮光層の機能をそれぞれ有する別個の層を積層して構成してもよい。

支持体1の金属層1B上に、透明薄膜層2が設けられ、この透明薄膜層2上に輝尽性蛍光体層3が設けられている。すなわち、透明薄膜層2は支

持体1の金属表面である金属層1Bと輝尽性蛍光体層3との間に設けられていて、両者の接触を防止している。そして、輝尽性蛍光体層3の上に空隙4Aを介して保護層4が設けられている。この空隙4Aには、乾燥された窒素ガス等が封入されている。

第2図は、本発明の放射線画像変換パネルの他の例を示し、金属製の支持体1'上に、順に、透明薄膜層2、輝尽性蛍光体層3、保護層4が設けられている。すなわち、この例では、第1図の金属層1Bの機能を金属製の支持体1'自身が備えている構成例である。

透明薄膜層2は、光散乱を防止するために透明で薄膜であることが必要である。具体的には、透明薄膜層2は、波長350～800nmの光に対する光透過率が50%以上のものであることが好ましい。さらに後述の支持体1の金属表面よりも輝尽性蛍光の入射側に着色層を設ける場合には、波長350～800nmの光に対する光透過率は80%以上であることが好ましい。また透明薄膜層2の層厚は、10

～ 3×10^4 Åが好ましく、特に無機化合物の場合は $10^2 \sim 10^4$ Åが好ましく、有機化合物の場合は $10^4 \sim 10^5$ Åが好ましい。

また透明薄膜層2は、支持体1、1'の金属表面および輝尽性蛍光体層3を劣化させないように化学的に安定であることが必要である。

従って、透明薄膜層2の構成材料としては、酸化物、窒化物、フッ化物、炭化物、あるいはポリマー、ゼラチン等が好適である。具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 等の酸化物、 MgF_2 、 CaF_2 等のフッ化物、 SiC 等の炭化物、 Si_3N_4 等の窒化物、PET、ビニルアルコールフィルム等のポリマー、ゼラチン等が好ましい。

透明薄膜層2の形成手段としては、特に限定されず、種々の薄膜形成法を利用することができる。具体的には、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、塗布法等を挙げることができる。

第1図の金属層1Bは、光反射層および遮光層としての機能を果たすものであり、隣接する層と

の界面において光学的密度が異なり、すなわち反射率が異なり、かつ金属面であることが必要である。

この金属層1Bは、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法により形成してもよいし、金属箔をラミネートして形成してもよい。特に、蒸着法等の気相堆積法によれば、金属層1Bの形成が容易であり、また非金属製の基板1A等の表面の凹凸の形状に関係なく容易に光反射層1Bを形成することができる。

金属層1Bを構成する金属としては、アルミニウム、金、銀、銅、クロム、ニッケル、白金、ロジウム、スズ等を挙げることができる。

金属層1Bの厚さは $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、また輝尽性蛍光波長領域の光に対して50%以上、特に70%以上の平均反射率を有することが好ましい。この平均反射率は、積分球型分光光度計により測定することができる。

さらに、金属層1Bは、350～800nmの光に対して透過率が1%以下であることが好ましい。

第1図は非金属製の基板1Aを用いる例であるが、非金属材料としては、ガラス、セラミクス、あるいは各種高分子材料等を用いることができる。具体的には、石英ガラス、化学強化ガラス等のガラス、結晶化ガラス、アルミナあるいはジルコニアの焼結板等のセラミクス、あるいはセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、トリアセテートフィルム、ポリカーボネートフィルム等のプラスチックフィルムを挙げることができる。

第2図は金属製の支持体1'を用いる例であるが、かかる金属製の支持体1'としては、アルミニウム、アルミニウム-マグネシウム合金、鉄、ステンレス、銅、クロム、鉛等の金属シートを用いることができる。

基板1Aまたは支持体1'の厚さは、その材質等によって異なるが、一般的には100 μ m~5mmが好ましく、取扱いの便利性から、特に200 μ m~2mmが好ましい。

支持体側とは反対側の面に直接または空隙を介して保護層を設けることにより本発明の放射線画像変換パネルが製造される。なお、保護層上に直接輝尽性蛍光体層を設ける場合には、保護層上に輝尽性蛍光体層を形成した後、これを支持体に設ける手順を採ってもよい。

また、蒸着法においては、輝尽性蛍光体原料を複数の抵抗加熱器または電子ビームを用いて共蒸着し、支持体の金属表面上で目的とする輝尽性蛍光体を合成すると同時に輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

さらに、蒸着法においては、蒸着時、必要に応じて被蒸着物(支持体または保護層)を冷却または加熱してもよい。また、蒸着終了後に輝尽性蛍光体層を加熱処理(アニーリング)してもよい。また、蒸着法においては、必要に応じてO₂、H₂等のガスを導入して反応性蒸着を行ってもよい。

スパッタリング法により輝尽性蛍光体層を形成する場合には、蒸着法と同様に金属表面を有する支持体をスパッタリング装置内に配置した後、装

輝尽性蛍光体層3は、真空蒸着法(以下適宜単に「蒸着法」と記す)、スパッタリング法、CVD法、イオンプレーティング法等の気相堆積法、あるいはあらかじめ輝尽性蛍光体または分散剤等をバインダー液中に懸濁、溶解させて調合した蛍光体塗料を単層もしくは性能別に分けて複層に塗設する塗布法によって形成することが好ましい。

蒸着法により輝尽性蛍光体層を形成する場合には、金属表面を有する支持体を蒸着装置内に設置した後、蒸着装置内を排気して10⁻⁶Torr程度の真空度とする。次いで、輝尽性蛍光体の少なくとも1種を抵抗加熱法、電子ビーム法等の方法により加熱蒸発させて、支持体の金属表面に輝尽性蛍光体を所定の厚さに堆積させる。

この結果、バインダーを含有しない輝尽性蛍光体層3が形成されるが、蒸着工程では複数回に分けて輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。また蒸着工程では、複数の抵抗加熱器または電子ビームを用いて共蒸着を行うことも可能である。

蒸着終了後、必要に応じて輝尽性蛍光体層の支

置内を一旦排気して10⁻⁶Torr程度の真空度とし、次いで、スパッタリング用のガスとしてAr、Ne等の不活性ガスをスパッタリング装置内に導入して、10⁻⁶Torr程度のガス圧とする。

次に、輝尽性蛍光体をターゲットとして、スパッタリングすることにより、支持体の金属表面に輝尽性蛍光体層を所定の厚さに堆積させる。

このスパッタリング工程では、蒸着法と同様に複数回に分けて輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。また、それぞれ異なった輝尽性蛍光体からなる複数のターゲットを用いて、同時または順次、ターゲットをスパッタリングして輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

スパッタリング終了後、蒸着法と同様に必要に応じて輝尽性蛍光体層の支持体側とは反対の側に直接または空隙を介して保護層を設けることにより、本発明の放射線画像変換パネルが製造される。なお、保護層上に直接輝尽性蛍光体層を設ける場合には、保護層上に輝尽性蛍光体層を形成した後、支持体を設ける手順を採ってもよい。

スパッタリング法においては、複数の輝尽性蛍光体原料をターゲットとして用い、これを同時または順次スパッタリングして、支持体の金属表面上で目的とする輝尽性蛍光体を合成すると同時に、輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。また、スパッタリング法においては、必要に応じて O_2 、 H_2 等のガスを導入して反応性スパッタリングを行ってもよい。

さらに、スパッタリング法においては、スパッタリング時に必要に応じて被蒸着物(支持体または保護層)を冷却または加熱してもよい。また、スパッタリング終了後、輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。

気相堆積法による輝尽性蛍光体層3の形成工程において、輝尽性蛍光体層の堆積速度は $0.1\sim 50\mu m/\text{分}$ が好ましい。堆積速度があまり小さいと生産性が低くなり、堆積速度があまり大きいと堆積速度のコントロールが困難となる。

また、気相堆積法による輝尽性蛍光体層3の形成工程において、支持体1の温度は 400°C 以下が

好ましい。この温度があまり高いときは、結晶化の進行により画像の鮮鋭性が低下しやすい。

また、気相堆積法でパネルを製作する場合は、蛍光体が直接金属に触れるので本発明の効果が大きい。

塗布法により輝尽性蛍光体層を形成する場合、用いられるバインダーとしては、例えばゼラチンのごときタンパク質、デキストランのごときポリサッカライドまたはアラビアゴム、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン-塩化ビニルコポリマー、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール等のような通常層構成に用いられるバインダーが使用される。一般にバインダーは輝尽性蛍光体1重量部に対して $0.01\sim 1$ 重量部の範囲で使用される。しかしながら、得られる放射線画像変換パネルの感度と鮮鋭性の点ではバインダーは少ない方が好ましく、塗布の容易さとの兼ね合いか

ら $0.03\sim 0.2$ 重量部の範囲がより好ましい。

輝尽性蛍光体用塗料の調製は、ボールミル、サンディミル、アトライター、三本ロールミル、高速インペラー分散機、Kadyミルおよび超音波分散機等の分散装置を用いて行われる。調製された塗料をドクターブレード、ロールコーター、ナイフコーター等を用いて支持体上に塗布し、乾燥することにより輝尽性蛍光体層が形成される。前記塗料を保護層上に塗布し、乾燥した後に輝尽性蛍光体層と支持体とを接着してもよい。

なお、輝尽性蛍光体層用塗料中に、輝尽性蛍光体層蛍光体粒子の分散性を向上させる目的で、ステアリン酸、フタル酸、カプロン酸、親油性界面活性剤等の分散剤を混合してもよい。また必要に応じてバインダーに対する可塑剤を添加してもよい。

前記可塑剤の例としては、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル等のフタル酸エステル、リン酸トリクレジル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル、コハク酸ジイソデシル、アジピン酸ジオ

クチル等の脂肪族2塩基酸エステル、グリコール酸エチルフタリルエチル、グリコール酸ブチルフタリルブチル等のグリコール酸エステル等が挙げられる。

輝尽性蛍光体を懸濁した塗料の調製に用いられる溶剤の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、 n -ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n -ブチル等の低級脂肪酸と低級アルコールとのエステルジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル、トリオール、キシロール等の芳香族、メチレンクロライド、エチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素およびそれらの混合物等が挙げられる。

気相堆積法、塗布法、いずれの場合においても、輝尽性蛍光体層3の層厚は、目的とする放射線画像変換パネルの放射線感度、輝尽性蛍光体の種類等によって異なるが、 $30\sim 1000\mu m$ が好ましく、

特開平4-174400(6)

特に50~500 μm が好ましい。輝尽性蛍光体層3の層厚が小さすぎるときは、放射線吸収率が低下するため放射線感度が悪くなる。

保護層4は、輝尽性蛍光体層3を物理的にまたは化学的に保護するために設けられるものである。この保護層4は、第1図または第2図のように空隙4Aを介して設けてもよいし、保護層用の塗布液を輝尽性蛍光体層上に直接塗布して形成してもよい。またあらかじめ別途形成した保護層を輝尽性蛍光体層上に接着してもよい。

保護層4を空隙4Aを介して設ける場合、当該保護層の構成材料としては、透光性がよく、シート状に成形できるものが使用される。保護層は輝尽励起光および輝尽発光を効率よく透過するために、広い波長範囲で高い光透過率を示すことが望ましく、光透過率は80%以上が好ましい。

そのようなものとしては、例えば、石英、ホウケイ酸ガラス、化学的強化ガラス等の板ガラスや、PET、延伸ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の有機高分子化合物が挙げられる。ホウケイ酸ガ

ラスは330nm~2.6 μm の波長範囲で80%以上の光透過率を示し、石英ガラスではさらに短波長においても高い光透過率を示す。

さらに、保護層4の表面に、MgF₂等の反射防止層を設けると、輝尽励起光および輝尽発光を効率よく透過すると共に、鮮鋭性の低下を小さくする効果もあり好ましい。

保護層4を輝尽性蛍光体層3上に直接設ける場合、当該保護層の構成材料としては、酢酸セルロース、ニトロセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、塩化ビニリデン、ナイロン等を用いることができる。また、この保護層4は、蒸着法、スパッタリング法等により、SiC、SiO₂、SiN、Al₂O₃等の無機物質を積層して形成してもよい。この場合には、保護層4の層厚は、保護層を蛍光体層に直接設ける場合は、0.1~100 μm が好ましく、空隙4Aを設ける場合は50 μm ~5nm、好ましくは

100 μm ~3nmである。

また、保護層4の厚さは、50 μm ~5nmであり、良好な防湿性を得るためには、100 μm ~3nmが好ましい。

本発明の放射線画像変換パネルにおいては、画像の鮮鋭性をさらに高めるために、支持体1の金属表面よりも輝尽励起光の入射側に着色層を設けてもよい。

この着色層は、輝尽性蛍光体層3の全層にわたって設けてもよいし、輝尽性蛍光体層3の表層部分、支持体1の金属表面に近接した層部分、保護層4のいずれかに設けてもよい。また2つ以上の層に設けてもよい。また、本発明に係る透明薄膜層を着色するようにしてもよい。

この着色層は、輝尽性蛍光体を輝尽発光させるための輝尽励起光の少なくとも一部を吸収する機能を果たすものであり、輝尽励起光波長領域の光に対する平均反射率が輝尽発光波長領域の光に対する平均反射率よりも小さくなるような光吸収特性を有することが好ましい。

着色剤としては、有機系または無機系の着色剤を用いることができ、色相的には青色または緑色系統の着色剤が好ましい。

本発明において「輝尽性蛍光体」とは、最初の光または高エネルギー放射線が照射された後に、光的、熱的、機械的、化学的または電気的等の刺激（輝尽励起）により、最初の光または高エネルギー放射線の照射量に対応した輝尽発光を示す蛍光体をいうが、実用的な面からは、波長が500nm以上の輝尽励起光によって輝尽発光を示す蛍光体が好ましい。

輝尽性蛍光体を構成する輝尽性蛍光体としては、以下のものを用いることができる。

(1) 特開昭48-80487号公報に記載のBaSO₄:A。(ただし、Aは、Dy、Tb、Tmの少なくとも1種を表し、xは0.001≤x<1モル%を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

(2) 特開昭48-80489号公報に記載のSrSO₄:A。(ただし、Aは、Dy、Tb、Tmの少なくとも1種を表し、xは0.001≤x<1モル%を

特開平4-174400(7)

満たす数を表す。)で表されている蛍光体。

(3) 特開昭51- 29889号公報に記載の Na_2SO_4 、 CaSO_4 、 BaSO_4 等にMn、Dy、Tbの少なくとも1種を添加した蛍光体。

(4) 特開昭52- 30487号公報に記載の BeO 、 LiF 、 MgSO_4 、 CaF_2 等の蛍光体。

(5) 特開昭53- 39277号公報に記載の Li 、 B_2O_3 、 Cu 、 Ag 等の蛍光体。

(6) 特開昭54- 47883号公報に記載の Li 、 $\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)$ 、 Cu (ただし、 x は $2 < x \leq 3$ を満たす数を表す。)、 Li 、 $\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)$ 、 Cu 、 Ag (ただし、 x は $2 < x \leq 3$ を満たす数を表す。)等の蛍光体。

(7) 米国特許第 3,859,527号明細書に記載の $\text{SrS} : \text{Ce}$ 、 Sm 、 $\text{SrS} : \text{Eu}$ 、 Sm 、 La_2O_3 、 $\text{S} : \text{Eu}$ 、 Sm 、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S} : \text{Mn}$ 、 X (ただし、 X はハロゲンを表す。)で表される蛍光体。

(8) 特開昭55- 12142号公報に記載の $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 、 Pb 蛍光体。

(9) 同55- 12142号公報に記載の一般式が BaO

くとも1種を表し、 x は、 $0 < x < 0.1$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

(13) 特開昭55- 12145号公報に記載の一般式が $(\text{Ba}, \dots, (\text{M}), \dots) \text{FX} : y\text{A}$ (ただし、 M は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Zn 、 Cd の少なくとも1種を表し、 X は、 Cl 、 Br 、 I の少なくとも1種を表し、 A は、 Eu 、 Tb 、 Ce 、 Tm 、 Dy 、 Pr 、 Ho 、 Nd 、 Yb 、 Er の少なくとも1種を表し、 x 、 y は、 $0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

(14) 特開昭55- 84389号公報に記載の一般式が $\text{BaFX} : x\text{Ce}$ 、 $y\text{A}$ (ただし、 X は、 Cl 、 Br 、 I の少なくとも1種を表し、 A は、 In 、 Tl 、 Gd 、 Sm 、 Zr の少なくとも1種を表し、 x 、 y は、 $0 < x \leq 2 \times 10^{-1}$ 、 $0 < y \leq 5 \times 10^{-1}$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

(15) 特開昭55- 160078号公報に記載の一般式が $\text{M}_2\text{FX} \cdot x\text{A} : y\text{Ln}$ (ただし、 M は、 Mg 、 Ca 、 Ba 、 Sr 、 Zn 、 Cd の少なくとも1種を表し、 A は、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、

$x\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 O_2 、 Eu (ただし、 x は $0.8 \leq x \leq 10$ を満たす数を表す。)で表されるアルミニウム酸バリウム蛍光体。

(10) 同55- 12142号公報に記載の一般式が $\text{M}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 : \text{A}$ (ただし、 M は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Zn 、 Cd 、 Ba を表し、 A は、 Ce 、 Tb 、 Eu 、 Tm 、 Pb 、 Tl 、 Bi 、 Mn の少なくとも1種を表し、 x は、 $0.5 \leq x < 2.5$ を満たす数を表す。)で表されるアルカリ土類金属ケイ酸塩系蛍光体。

(11) 同55- 12142号公報に記載の一般式が $(\text{Ba}, \dots, \text{Mg}, \text{Ca}, \dots) \text{FX} : e\text{Eu}^{2+}$ (ただし、 X は、 Br 、 Cl の少なくとも1種を表し、 x 、 y 、 e は、それぞれ、 $0 < x + y \leq 0.6$ 、 $xy \neq 0$ 、 $10^{-4} \leq e \leq 5 \times 10^{-3}$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

(12) 同55- 12142号公報に記載の一般式が $\text{LnOX} : x\text{A}$ (ただし、 Ln は、 La 、 Y 、 Gd 、 Lu の少なくとも1種を表し、 X は、 Cl 、 Br の少なくとも1種を表し、 A は、 Ce 、 Tb の少な

BaO 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 GeO_2 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 ThO_2 の少なくとも1種を表し、 Ln は、 Eu 、 Tb 、 Ce 、 Tm 、 Dy 、 Pr 、 Ho 、 Nd 、 Yb 、 Er 、 Sm 、 Gd の少なくとも1種を表し、 X は、 Cl 、 Br 、 I の少なくとも1種を表し、 x 、 y は、 $5 \times 10^{-1} \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.2$ を満たす数を表す。)で表される希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体。

(16) 同55- 160078号公報に記載の一般式が $\text{ZnS} : \text{A}$ 、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S} : \text{A}$ 、 $\text{CdS} : \text{A}$ 、 $\text{ZnS} : \text{A}$ 、 X 、 $\text{CdS} : \text{A}$ 、 X (ただし、 A は、 Cu 、 Ag 、 Au 、 Mn のいずれかを表し、 X は、ハロゲンを表す。)で表される蛍光体。

(17) 特開昭59- 38278号公報に記載の一般式(I) $x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{X} : y\text{A}$
一般式(II) $\text{M}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot y\text{A}$
(式中、 M 、 N は、それぞれ、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn 、 Cd の少なくとも1種を表し、 X は、

特開平4-174400(8)

F, Cl, Br, Iの少なくとも1種を表し、Aは、Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sb, Tl, Mn, Snの少なくとも1種を表し、X, Yは、 $0 < x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 1$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

(18)特開昭59-155487号公報に記載の

一般式〔Ⅲ〕 $n\text{ReX}_2 \cdot m\text{AX}'_2 : x\text{Eu}$

一般式〔Ⅳ〕 $n\text{ReX}_2 \cdot m\text{AX}'_2 : x\text{Eu}, y\text{Sm}$

(式中、Reは、La, Gd, Y, Luの少なくとも1種を表し、Aは、Ba, Sr, Caの少なくとも1種のアルカリ土類金属を表し、X, X'は、F, Cl, Brの少なくとも1種を表し、x, yは、 $1 \times 10^{-4} < x < 3 \times 10^{-1}$ 、 $1 \times 10^{-4} < y < 1 \times 10^{-1}$ を満たす数を表し、 n/m は、 $1 \times 10^{-3} < n/m < 7 \times 10^{-1}$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

(19)特開平2-58593号公報に記載の一般式

$a\text{BaX}_2 \cdot (1-a)\text{BaY}_2 : b\text{Eu}^{2+}$

(式中、X, Yは、それぞれ、F, Cl, Br, Iの少なくとも1種を表し、 $X \neq Y$ であり、a,

bは、 $0 < a < 1$ 、 $10^{-4} < b < 10^{-1}$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

(20)特開昭61-72087号公報に記載の一般式

$M_a X \cdot aM_b X'_2 : bM_c X''_2 : cA$

(ただし、 M_a は、Li, Na, K, Rb, Csの少なくとも1種のアルカリ金属を表し、 M_b は、Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu, Niの少なくとも1種の2価の金属を表し、 M_c は、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Ga, Inの少なくとも1種の3価の金属を表し、X, X', X''は、F, Cl, Br, Iの少なくとも1種のハロゲンを表し、Aは、Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Gd, Lu, Sm, Y, Tl, Na, Ag, Cu, Mgの少なくとも1種の金属を表し、a, b, cは、 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 < c \leq 0.2$ を満たす数を表す。)で表されるアルカリハライド蛍光体。

本発明においては、このアルカリハライド蛍光

体が蒸着法に好適であることから特に好ましく用いることができる。

ただし、本発明においては、以上の蛍光体に限定されず、放射線を照射した後、輝尽励起光を照射した場合に輝尽蛍光を示す蛍光体であればその他の蛍光体をも用いることができる。

第3図は本発明の放射線画像変換パネルを用いて構成された放射線画像変換装置の概略を示し、5は放射線発生装置、6は被写体、7は放射線画像変換パネル、8は輝尽励起光源、9は放射線画像変換パネル7より放射された輝尽発光を検出する光電変換装置、10は光電変換装置9で検出された信号を画像として再生する再生装置、11は再生装置10により再生された画像を表示する表示装置、12は輝尽励起光と輝尽発光とを分離し、輝尽発光のみを透過させるフィルターである。

第3図の放射線画像変換装置においては、放射線発生装置5からの放射線Rは被写体6を通して放射線画像変換パネル7に入射する。この入射した放射線Rは放射線画像変換パネル7の輝尽性

蛍光体層3に吸収され、そのエネルギーが蓄積され、放射線透過像の蓄積像が形成される。次に、この蓄積像を輝尽励起光源8からの輝尽励起光で励起して輝尽発光として放射させる。

放射される輝尽発光の強弱は、蓄積された放射線エネルギー量に比例するので、この光信号を例えば光電子増倍管等の光電変換装置9で光電変換し、再生装置10によって画像として再生し、表示装置11によって表示することにより、被写体6の放射線透過像を観察することができる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を比較例と共に説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。

(実施例1)

厚さが1.0mmの結晶化ガラス板からなる基板上に、蒸着法により厚さが2000Åのアルミニウムの蒸着膜からなる金属層を形成し、金属表面を有する支持体を得た。

この支持体の金属表面上に、蒸着法により、厚

さが2000ÅのSiO₂の蒸着膜(350~800 nmにおける光透過率(以下単に「光透過率」と記す):90%以上)からなる透明薄膜層を形成した。

透明薄膜層の光透過率の測定は、透過率測定用として透明石英ガラス板(厚さ1.0mm)に所定膜厚の透明薄膜層のみを形成し、それを透明石英ガラス板(厚さ1.0mm)を参照用サンプルとし、分光光度計(日立製557型)を用いて190~900 nmの範囲で行った。また、保護層の光透過率の測定も同様に分光光度計を用いて行った。

透明薄膜層が設けられた支持体を蒸着装置内に配置し、支持体の温度を200℃に、蒸着装置内の真空度を10⁻³Torrに設定し、透明薄膜層上への蒸着物質の堆積速度が5 μm/分となる条件下で蒸着を行って、厚さ300 μmの輝尽性蛍光体(RbBr:Tl)の蒸着膜からなる輝尽性蛍光体層を透明薄膜層上に形成した。

次に、輝尽性蛍光体層の結晶性を高めるために、温度400℃でアニーリングを行った。

このアニーリング後の輝尽性蛍光体層上に、空

Dを得た。

(実施例5)

実施例1において、透明薄膜層を、厚さが2000ÅのSi₃N₄の蒸着膜からなる透明薄膜層(光透過率:80%以上)に変更したほかは同様にして本発明の放射線画像変換パネルEを得た。

(実施例6)

実施例1において、支持体を、厚さが0.3mmのアルミニウム板からなる支持体に変更したほかは同様にして本発明の放射線画像変換パネルFを得た。

(実施例7)

実施例6において、透明薄膜層を、厚さが2000ÅのMgF₂の蒸着膜からなる透明薄膜層(光透過率:90%以上)に変更したほかは同様にして本発明の放射線画像変換パネルGを得た。

(実施例8)

実施例6において、透明薄膜層を、厚さが2000ÅのSiCの蒸着膜からなる透明薄膜層(光透過率:90%以上)に変更したほかは同様にして本発

明を介してガラス封止タイプの保護層を設けて、第1図に示す構成の本発明の放射線画像変換パネルAを得た。なお、空隙には乾燥した窒素ガスを充填した。

(実施例2)

実施例1において、透明薄膜層を、厚さが2000ÅのMgF₂の蒸着膜からなる透明薄膜層(光透過率:90%以上)に変更したほかは同様にして本発明の放射線画像変換パネルBを得た。

(実施例3)

実施例1において、金属層をクロムからなる厚さ2000Åの蒸着膜に変更し、透明薄膜層の厚さを3000Åに変更したほかは同様にして本発明の放射線画像変換パネルCを得た。

(実施例4)

実施例1において、金属層をクロムからなる厚さ2000Åの蒸着膜に変更し、透明薄膜層を、厚さが1000ÅのZrO₂の蒸着膜と厚さが1000ÅのSiO₂の蒸着膜の2層構成の透明薄膜層に変更したほかは同様にして本発明の放射線画像変換パネル

明の放射線画像変換パネルHを得た。

(実施例9)

平均粒子径8.5 μmのRbBr:Tl輝尽性蛍光体8重量部と、ポリビニルブチラール樹脂1重量部とを溶剤(シクロヘキサノン)8重量部を用いて、混合、分散し、輝尽性蛍光体層用塗布液を調製した。

次に、水平に置かれた定盤上に、蒸着法により厚さが2000Åのアルミニウムの蒸着膜からなる金属層を形成し、さらに蒸着法により厚さが2000ÅのSiO₂の蒸着膜からなる透明薄膜層を形成した厚さ1.0mmの結晶化ガラスを支持体として置き、この支持体の四周縁に前記塗布液の流れ止め用の枠を設けた。

前記塗布液を保護層上に流延し、25℃で一昼夜放置することによって輝尽性蛍光体粒子を沈降分離させ、輝尽性蛍光体層を形成した。その後、前記輝尽性蛍光体層をさらに乾燥させ、その上に空隙を介してガラス封止タイプの保護層を設けて第1図に示す構成の本発明の放射線画像変換パネル

特開平4-174400 (10)

Iを得た。

この放射線画像変換パネルIの輝尽性蛍光体層の層厚は $300\mu\text{m}$ である。

(実施例10)

平均粒子径 $8.5\mu\text{m}$ の BaFBr:Eu 輝尽性蛍光体8重量部と、ポリビニルブチラール樹脂1重量部とを溶剤(シクロヘキサノン)8重量部を用いて、混合、分散し、輝尽性蛍光体層用塗布液を調製した。

次に、水平に置かれた定盤上に、別途形成した厚さ $5\mu\text{m}$ のポリエチレンフィルムを保護層として置き、この保護層の四周縁に前記塗布液の流れ止め用の枠を設けた。

前記塗布液を保護層上に流延し、 25°C で一昼夜放置することによって輝尽性蛍光体粒子を沈降分離させ、輝尽性蛍光体層を形成した。その後、前記輝尽性蛍光体層をさらに乾燥させ、その上に支持体として、蒸着法により厚さが2000Åのアルミニウムの蒸着膜からなる金属層を形成し、さらに蒸着法により厚さが2000Åの SiO_2 の蒸着膜か

らなる透明薄膜層を形成した厚さ $200\mu\text{m}$ のカーボンブラック練り込みポリエチレンテレフタレートフィルムを接着させて本発明の放射線画像変換パネルJを得た。

この放射線画像変換パネルJの輝尽性蛍光体層の層厚は $300\mu\text{m}$ である。

(比較例1~10)

実施例1~10において、透明薄膜層を設けないほかはそれぞれ実施例1~10と同様にして比較用の放射線画像変換パネルa~jを得た。

(評価)

以上のようにして得られた本発明に係る放射線画像変換パネルA~Jと比較用の放射線画像変換パネルa~jをそれぞれ用いて、第3図に示す構成の放射線画像変換装置を製作し、実際に画像を形成する試験を行い、放射線感度、画像の鮮鋭性を調べた。

また、放射線画像変換パネルA~Jおよびa~jのそれぞれを、温度 45°C 、相対湿度85%の条件下で60日間放置して強制的に経時加速試験を行い、

上記と同様にしてその後の放射線感度、画像の鮮鋭性を調べた。

結果をまとめて後記表1および表2に示す。

なお、表1および表2における放射線感度および鮮鋭性は、それぞれ実施例1、9において得られた値とともに100とした際の相対値である。また、放射線感度は、X線照射後半導体レーザー光で励起した際の発光量である。また、鮮鋭性は、変調伝達関数(MTF)を調べて評価した。ただし、空間周波数が0.5、1.0、2.0サイクル/mm時の解像度(%)の和に基づいた値である。

表1

	支持体	金属層	透明薄膜層 (光透過率)	放射線感度	鮮鋭性		支持体	金属層	透明薄膜層	放射線感度	鮮鋭性
実施例1	結晶化ガラス 1.0 mm	アルミニウム 2000 Å	SiO ₂ (90%以上) 2000 Å	100 (100)	100 (100)	比較例1	実施例1 と同じ	実施例1 と同じ	——	80 (75)	100 (95)
実施例2	結晶化ガラス 1.0 mm	アルミニウム 2000 Å	MgF ₂ (90%以上) 2000 Å	95 (95)	100 (100)	比較例2	実施例2 と同じ	実施例2 と同じ	——	80 (75)	100 (95)
実施例3	結晶化ガラス 1.0 mm	クロム 2000 Å	SiO ₂ (90%以上) 3000 Å	80 (80)	95 (95)	比較例3	実施例3 と同じ	実施例3 と同じ	——	5 (3)	65 (60)
実施例4	結晶化ガラス 1.0 mm	クロム 2000 Å	ZrO ₂ /SiO ₂ (70%以上) 各 1000 Å	70 (70)	100 (100)	比較例4	実施例4 と同じ	実施例4 と同じ	——	5 (3)	65 (60)
実施例5	結晶化ガラス 1.0 mm	アルミニウム 2000 Å	SIN (80%以上) 2000 Å	90 (90)	100 (100)	比較例5	実施例5 と同じ	実施例5 と同じ	——	80 (75)	100 (95)
実施例6	アルミニウム 0.3 mm	支持体と一体	SiO ₂ (90%以上) 2000 Å	100 (100)	100 (100)	比較例6	実施例6 と同じ	実施例6 と同じ	——	80 (75)	100 (95)
実施例7	アルミニウム 0.3 mm	支持体と一体	MgF ₂ (90%以上) 2000 Å	95 (95)	100 (100)	比較例7	実施例7 と同じ	実施例7 と同じ	——	80 (75)	100 (95)
実施例8	アルミニウム 0.3 mm	支持体と一体	SiC (90%以上) 2000 Å	90 (90)	100 (100)	比較例8	実施例8 と同じ	実施例8 と同じ	——	80 (75)	100 (95)

表2

	支持体	金属層	透明薄膜層 (光透過率)	放射線感度	鮮鋭性		支持体	金属層	透明薄膜層	放射線感度	鮮鋭性
実施例9	結晶化ガラス 1.0 mm	アルミニウム 2000 Å	SiO ₂ (90%以上) 2000 Å	100 (5)	100 (60)	比較例9	実施例9 と同じ	実施例9 と同じ	——	90 (2)	100 (60)
実施例10	PET 0.2 mm	アルミニウム 2000 Å	SiO ₂ (90%以上) 2000 Å	100 (5)	100 (60)	比較例10	実施例10 と同じ	実施例10 と同じ	——	90 (2)	100 (60)

表1、表2の「放射線感度」および「鮮鋭性」の欄において、カッコ内は、強制劣化後の値である。

表1および表2から明らかなように、本発明に係る放射線画像変換パネルA～Jによれば、放射線感度および鮮鋭性のいずれも良好な結果が得られる。

このように良好な結果が得られるのは、本発明の放射線画像変換パネルにおいては、支持体の金属表面と輝尽性蛍光体層との間に透明薄膜層が存在して両者の接触が防止されており、従って、蒸着時（温度 200℃）およびアニーリング時（温度 400℃）においても、支持体の金属表面および輝尽性蛍光体層が化学的にきわめて安定な状態にあるからであると考えられる。

しかし、比較用の放射線画像変換パネルa～jは、放射線感度および／または鮮鋭性の点で本発明の放射線画像変換パネルA～Jよりも劣っている。これは、比較用の放射線画像変換パネルでは透明薄膜層が設けられていないため、アニーリング工程において支持体の金属表面が輝尽性蛍光体層の輝尽性蛍光体と化学反応を起こして腐食し、そのため放射線感度、画像の鮮鋭性が劣るものと

考えられる。

（発明の効果）

以上詳細に説明したように、本発明の放射線画像変換パネルによれば、支持体の金属表面と輝尽性蛍光体層との間に透明薄膜層を設けたので、支持体の金属表面が、輝尽性蛍光体層の輝尽性蛍光体によって腐食されるおそれがなく、長期間にわたり物理的および化学的に安定しており、放射線感度および画像の鮮鋭性が初期から良好であり、しかもこの良好な特性が長期間にわたり安定に発揮される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の放射線画像変換パネルの一例を示す断面図、

第2図は本発明の放射線画像変換パネルの他の例を示す断面図、

第3図は放射線画像変換装置の概略を示す説明図である。

1…支持体 1A…非金属製の基板
1B…金属層 1'…金属製の支持体

特開平4-174400 (12)

- | | |
|----------------|-------------|
| 2...透明薄膜層 | 3...輝尽性蛍光体層 |
| 4...保護層 | 5...放射線発生装置 |
| 6...被写体 | |
| 7...放射線画像変換パネル | |
| 8...輝尽励起光源 | 9...光電変換装置 |
| 10...再生装置 | 11...表示装置 |
| 12...フィルター | |

代理人 弁理士 大井 正彦



図 1

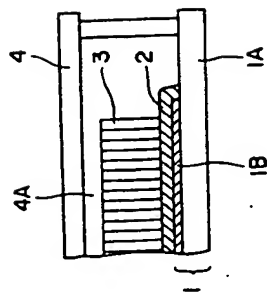


図 2

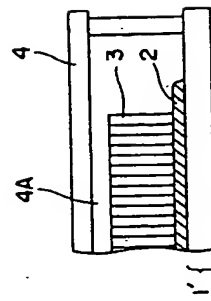


図 3

